

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl?

C09D 11/00

C09D 17/00 B01F 17/00

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99811846.X

[43] 公开日 2001 年 11 月 14 日

[11] 公开号 CN 1322228A

[22] 申请日 1999.10.5 [21] 申请号 99811846.X

[74] 委托代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

[30] 优先权

代理人 廖立志 周慧敏

[32] 1998.10.6 [33] US [31] 60/103,194

[45] 国际申请 PCT/US99/23193 1999.10.5

[47] 国际公布 WO00/20520 英 2000.4.13

[65] 进入国家阶段日期 2001.4.6

[71] 申请人 纽基尔杜邦公司

地址 美国特拉华州威尔明顿

[72] 发明人 M. 弗赖德 K. B. 维斯彻尔

权利要求书 1 页 说明书 22 页 图 0 页

[54] 发明名称 具有改进稳定性分散体

[57] 摘要

包含液体载体(可以是含水的、半含水的或非水的)、不溶于所述液体载体的有机或无机颗粒(或混合物)、以及具有一种或多种可溶于所述液体载体的链段和一种或多种不溶于所述液体载体的链段的聚合物分散剂(优选结构化聚合物分散剂)的分散体具有改进的稳定性,如果该不溶性链段包含被交联到交联化合物如其自身或多官能单体、低聚物或聚合物上的交联基团,这样形成一种能够束缚颗粒的包封网状结构,且该分散体特别适用于涂料和印刷场合中的油漆或油墨。

ISSN 1008-4274

## □ □ · □ □ · □ □

## 权 利 要 求 书

1. 颗粒在液体载体中的分散体，其包含：
  - (a) 选自水、有机溶剂及其混合物的液体载体；
  - (b) 至少基本上不溶于所述液体载体的颗粒；
  - 5 (c) 具有至少一种可溶于所述液体载体的链段和至少一种不溶于所述液体载体的链段的聚合物，
    - (d) 其中所述至少一种不溶性链段具有被交联到至少一种可交联组分上的交联部分，该可交联组分不溶于所述液体载体且选自其自身、多官能单体、多官能低聚物、和多官能聚合物，以形成束缚所述颗粒的包封网状结构。
- 10 2. 根据权利要求 1 的分散体，其中所述载体包含至少 50% 重量的水。
3. 根据权利要求 1 的分散体，其中所述颗粒包括颜料。
4. 根据权利要求 1 的分散体，其中在所述聚合物的至少一种不溶性链段上的所述可交联部分包含氢氧化物基团且其中所述分散体还包含作为可交联组分的二异氰酸酯。
- 15 5. 根据权利要求 1 的分散体，它还包含具有选自胺、酸酐、酸、酚式氢氧化物、羟基、N-羟甲基、醛、乙酰乙酰氨基、异氰酸酯、环氧烷物、酯、异氰酸酯、自由基引发剂、脲、活化端丙基和水的交联部分的可交联组分。
- 20 6. 根据权利要求 1 的分散体，其中所述聚合物分散剂的至少一种不溶性链段上的可交联部分选自环氧基、羟基、酸酐、酸、环状碳酸酯、活化端丙基、胺、硅烷、硅酸盐、硅烷醇、硅氯烷和亚胺。
7. 根据权利要求 1 的分散体，它还包含催化剂以促进交联。
- 25 8. 根据权利要求 7 的分散体，其中所述催化剂选自 2,2,2-三氯基双环辛烷、二月桂酸二丁基锡、三丁基胺、三辛基胺、三(十二烷基)胺和二甲基十二烷基胺。

## 说 明 书

### 具有改进稳定性的分散体

## 本发明的背景

5 本发明涉及颗粒在液体载体中的分散体，更具体地涉及其中颗粒  
结合在交联聚合物基质中的分散体。

颗粒在液体载体中的分散体常用于各种各样工业和工艺,如涂料(如,油漆和油墨)、磁性或光学记录介质(如,磁带和光盘)、化妆品(如,唇膏和指甲膏);农业(如,杀虫剂)、药物制剂和许多其它方面。

10 此外, 浓缩形式(如通过离心处理, 随后倾析上层清液而得到)的分散体可用于染色、着色纤维、着色模塑树脂, 用于将颜料加入苯胺印版和各种其它用途。

可以想见, 这些分散体是非常不同的。但一般来说, 这些分散体都包含液体载体(如, 水、有机溶剂、或两者的混合物)和某些种类的颗粒(如, 颜料、药物活性化合物、金属片、中空玻璃球、高分子聚合物颗粒、等)。通常但非总是使用分散剂来帮助保持颗粒在液体载体中的悬浮态, 即, 防止颗粒从液体中沉降。在许多情况下, 所用分散剂是一种聚合物。

20 本领域已进行大量尝试以提高分散体的稳定性, 这样颗粒就不太容易在确定的一组条件下从流体中沉降。这种尝试的原因在于, 具有改进稳定性的分散体意味着具有较长储存期的产品; 可经历更苛刻储存条件(如, 极端的温度周期)的产品; 更容易或不太昂贵地运输或在使用时处理的产品; 以及质量更均匀一致的产品, 和能够提供更高配制宽容度的产品。

25 迄今为止为提高分散体稳定性所作的尝试包括：改进用于制备分散体的工艺，开发出新的分散剂，以及研究分散剂与特殊液体载体配方的相互作用。最近，大量研究涉及改性颗粒，尤其是颗粒表面以提高分散体稳定性。例如，本领域的最新进展已目睹了涂覆颗粒，其表面已化学改性的颗粒，以及共价键接到分散剂上的颗粒的出现。

尽管许多尝试的目的是提高分散体稳定性,但某些尝试尚未发现在特殊场合中的实用性。例如,用于喷墨印刷的颜料分散体具有非常独特的高要求。喷墨印刷是一种非冲击且非接触的印刷工艺,其中电

117-2014-10

信号产生墨滴，然后沉积在各种各样的基材，如纸、透明膜、塑料、金属和织物上。通常，油墨通过热或压电射出技术从包含多个非常小的喷嘴的印刷头射出。在喷墨印刷时，重要的是，油墨组合物不仅在储存时，而且在重复点火周期过程中要保持稳定；它们不与用于生产印刷头的组分相互作用；它们不堵塞喷嘴开孔；且它们不会在用于印刷头的孔板或电阻器上成膜。此外，由于这种印刷法通常用于办公室环境，因此这些油墨往往是水基分散体。

### 本发明的综述

最概括地说，本发明提供颗粒在液体载体中的一种分散体，包

- (a) 选自水、有机溶剂及其混合物的液体载体；
- (b) 至少基本上不溶于所述液体载体的颗粒；
- (c) 具有至少一种可溶于所述液体载体的链段和至少一种不溶于所述液体载体的链段的聚合物；
- (d) 其中所述至少一种不溶性链段具有被交联到至少一种可交联组分上的交联部分，该可交联组分至少基本上不溶于所述液体介质且选自其自身、多官能单体、多官能低聚物、和多官能聚合物，以形成一种支撑所述颗粒的包封网状结构。

在另一实施方案中，该分散体还包含一种催化剂以促进交联反应。颗粒可以是有机或无机的且颗粒可以或可以不共价键接到分散剂上。

### 常用的简单描述

图1是说明具有可溶性和不溶性链段的接枝聚合物和不溶性颗粒在液体介质中的自然取向示意图。

25 图 2 是说明本发明分散体中的受缚颗粒示意图, 尤其是说明该聚合物(在这种情况下, 一种接枝聚合物)的交联不溶性链段示意图。

### 实施方案的详细描述

本发明分散体基本上包含液体载体、颗粒和已交联以受缚该颗粒的分散剂聚合物。在另一实施方案，该分散体可包含交联组分和催化剂。根据该分散体的最终用途，可以在分散体中使用各种添加剂和助剂，这在有关特定场合中是常见的。

### 液体载体

# DISPERSIONS

尽管是本发明的基本组分，液体载体可以是含水的或非含水的且可包含水、有机溶剂或其混合物。液体的特定种类和量根据该分散体的特定最终用途很容易确定。例如，油漆工业采用溶剂基和水基油漆、着色剂和涂料。在喷墨油墨场合中，载体通常包括水与至少一种水溶性有机溶剂、最常见吡咯烷酮或多元醇或两者的混合物。一般来说，如果可能，非常优选(环境、成本、以及健康和安全原因)采用水基分散体。因此，水基液体载体(即，包含至少50%重量水的液体载体)是本发明的一个优选实施方案。

## 颗粒

尽管本发明需要颗粒，颗粒的种类和组合物并不特别关键，且极大地取决于分散体的最终用途。根据定义，颗粒至少基本上不溶于液体载体。如果它们是可溶的，所得混合物是一种溶液而非分散体。除了一般限定，颗粒可以是有机的、无机的或其混合物。合适的颗粒的例子包括颜料、不溶性染料、金属颗粒、生物活性化合物、药物活性化合物、聚合物颗粒、中空玻璃球、等。

粒径可影响分散体稳定性。一般来说，较小的颗粒往往产生更稳定的分散体，因为布朗运动有助于防止颗粒絮凝或沉降。小粒径颜料还产生最大的颜色强度，因此在使用颜料分散体的场合中是理想的。粒径基本上随着分散体的所需最终用途而变化。对于喷墨油墨场合，例如，有用的粒径为0.005-15微米。对于油漆，粒径可以高至75-100微米，且在其它涂料中，颗粒可以最高几百微米。本领域普通技术人员容易根据所需用途确定合适的粒径。

本发明可以使用金属(如，铜、铁、钢、铝和合金)或金属氧化物(如，硅石、矾土、二氧化钛)的细颗粒。例如，金属和金属氧化物适用于制备磁性和/或光学记录介质。此外，某些涂料场合可以结合使用金属片和颜料以产生“珍珠状”装饰。

用于分散体的颗粒的量对本发明并不关键且可根据最终应用场合而需要。例如，比起非常活性药物或农业化合物的分散体，油漆、油墨和化妆品可需要明显更大的重量基颗粒浓度。在一个优选实施方案中，颗粒包括颜料。

## 聚合物分散剂：

聚合物分散剂的功能是将不溶性颗粒分散在液体载体中。结构化

## U.S. 1,113,110

聚合物特别优选的。术语“结构化聚合物”是指不具有无规结构的任何聚合物。不同地说，术语“结构化聚合物”是指，基于包含在链段或区域内的单体的种类、特性和/或性质，该聚合物具有可识别和确定的链段或区域。通常但非总是，那些链段的特征在于是憎水或亲水的。

5 结构化聚合物的例子包括嵌段聚合物、接枝聚合物、组成递变聚合物和变化聚合物。特别优选用于本发明的结构化聚合物分散剂是嵌段和接枝共聚物。结构化聚合物是特别优选的，因为它在这种聚合物中比起在无规聚合物中更容易产生具有所需官能度的链段。具有不溶性主链和可溶性臂的接枝聚合物是特别优选的。这类聚合物可通过已知技术制备。例如，嵌段聚合物可使用熟知的基因转移聚合反应技术而制成，且接枝聚合物可使用转移动剂而制成。制备特别优选聚合物的特定条件在实施例中给出。

15 无论聚合物分散剂的结构如何，它必须包含一种或多种可溶于液体载体的链段、以及一种或多种不溶于所述载体的链段。如此，聚合物具有与液体载体有亲和力的区域或链段、以及对液体载体惰性的区域或链段。如果将聚合物放入液体中，它自然倾向自身取向，使得对液体惰性的链段聚集在一起以形成液体递性“核”且具有载体亲和力的链段排列离开所述核。不溶的并因此还对液体递性的颗粒往往迁移20 到通过聚合物排列而形成的“核”中。是在图 1 中示意说明，其中 10 是位于核 12 内的颗粒。所述核通过具有可溶性臂 16、16 和不溶性主链 18 的聚合物 14(在这种情况下，一种接枝共聚物)的自然取向而形成。

25 一般来说，不溶性颗粒较满足于在无液“核”中保持分离。但在某些条件下，例如温度变化，液体载体的组成变化等情况下，这些颗粒往往移出所述核，这样它们可絮凝和沉淀。本发明通过将不溶性聚合物链段交联以形成一种围绕颗粒的特别耐液体载体组成、温度和其它能够将分散体去稳定的因素变化的网状结构或基质而解决该问题。从图 2 可以看出，颗粒 20 束缚在由不溶性聚合物链段 22 和交联30 键 24 形成的网状结构中。交联键 24 非常稳定并有效地防止颗粒离开由聚合物形成的“核”。正如图 1，聚合物 26 的可溶性链段保持排列到液体载体中并远离液体递性“核”。从图 2 可以明显看出，颗粒 20

(1) (2) (3) (4) (5) (6)

无需共价键接到聚合物分散剂上来提高分散体稳定性。然而尽管未说明，但应该理解，本发明分散体并不排除颗粒除了被束缚在交联基质中还可共价键接到聚合物上的情况。

当然，分散剂的可溶性链段和不溶性链段的单体组成取决于选择用于分散体的液体载体。如果选择含水载体，该可溶性链段包含亲水单体且不溶性链段包含憎水单体。如果选择非水载体（即，主要包含有机溶剂的载体），情况相反。因此，为了便于参考，有用的单体可一般划分为憎水的或亲水的且在本文中就如此归类。特别是对于分散体，正如本领域已知，还可通过制备用于可溶性链段的单体的盐来引入溶解度。无论可溶性链段的精确组成如何，重要的是，该链段使得整个聚合物分散剂（或其盐）可溶于液体载体。

憎水和亲水单体是本领域熟练技术人员熟知的。特别有用的憎水单体（可溶于非水载体）包括：

- 1) 烷基中具有 1-12 个碳原子和/或芳基中具有 6-12 个碳原子的
- 15 丙烯酸烷基、芳基和烷基芳基酯或甲基丙烯酸烷基、芳基和烷基芳基酯；如丙烯酸甲基、乙基、丁基、丙基、异丁基、己基、2-乙基己基、壬基、月桂基、异冰片基、苄基酯和甲基丙烯酸甲基、乙基、丁基、丙基、异丁基、己基、2-乙基己基、壬基、月桂基、异冰片基、苄基酯和类似物；
- 20 2) 可聚合乙烯基芳族单体如，苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯和类似物；和
- 3) 脂族烃单体如异戊二烯和丁二烯。

特别有用的亲水单体（即，能够产生水溶性的那些）包括：(1) 酸单体如丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酰氨基甲基丙磺酸、衣康酸、马来酸和苯乙烯磺酸；(2) 含胺的单体，如甲基丙烯酸 2-二甲基氨基乙基酯、丙烯酸 2-二甲基氨基乙基酯、甲基丙烯酸 2-二乙基氨基乙基酯、和丙烯酸 2-二乙基氨基乙基酯；和(3) 具有以下通式低聚醚部分的单体：



- 30 其中  $\text{R}=\text{H}$  或甲基；  $\text{R}_1$  具有 1-4 个碳原子的烷基、具有 6-12 个碳原子的芳基、或烷芳基，且  $n=1-20$ ，其例子包括甲基丙烯酸乙基乙酯、甲基丙烯酸丁基乙酯、甲基丙烯酸乙基三乙基三乙基、甲基丙烯酸

## [REDACTED]

甲氨基聚乙二醇酯、和甲基丙烯酸 2-亚乙基三甘醇酯。

可能需要中和单体以使它们可溶。适用于中和羧单体的试剂包括单-、二-、三-甲基胺、吗啉、N-甲基吗啉；醇胺如二甲基乙醇胺(DMEA)、甲基二乙醇胺、单-、二-、三-乙醇胺；吡啶；氢氧化铵；  
5 四烷基铵盐如四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵；碱金属氢氧化物如氢氧化锂、钠和钾、氨基丙醇等。胺单体可以用无机和有机酸如乙酸、甲酸、草酸、二羟甲基丙酸、氨基酸、对-甲苯磺酸、苯磺酸、硝酸、柠檬酸和类似物；卤素如氯化物、氟化物和溴化物、以及无机酸如硫酸、硝酸、磷酸和类似物中和。也可将氨基转化成四烷基铵盐。此外，  
10 胺官能度可通过用氯化苄、碳酸二甲酯、甲基氯等试剂季铵化而产生水溶性。

根据包含低聚醚部分的单体中的氧化乙烯单元的数目 n，该聚合物可以是稍微或完全可溶的。聚合物的溶解度随着氧化乙烯单元数的增加而增加。具有低聚醚部分的单体可有利地用于调节聚合物分散剂的物理性能，如 Tg。  
15

按照本发明，聚合物的不溶性链段具有可交联官能部分。分散剂的不溶性链段因此能够交联至其自身或至另一具有合适交联官能度的交联化合物(如，单体、低聚物或聚合物)。表 1 给出了可引入分散剂的不溶性链段中的合适官能团以及可存在于交联化合物中的相应  
20 交联基团。

表 1

官能团	交联基团
环氧基	胺、酚、酸、酚式氢氧化物、羟基、N-羟甲基、醇、乙酰乙酰氨基
羟基	异氰酸酯、环氧化物、N-羟甲基、酸、酚、醇
酚	环氧化物、胺、羟基
酸	环氧化物、N-羟甲基、异氰酸酯
环状碳酸酯	胺
活化烯丙基	胺、自由基引发剂
胺	醇、环氧化物、酚、异氰酸酯、酚、乙酰乙酰氨基、活化烯丙基
硅烷、硅酸盐、硅烷醇、硅氧烷	羟基、水、醇、异氰酸酯、硅烷、硅酸盐
亚胺	醇、环氧化物、酚、异氰酸酯、酚、乙酰乙酰氨基、活化烯丙基

特别优选的交联组合是环氧部分与胺、羟基部分与异氰酸酯、以及硅烷部分与其自身。如上所述，官能团和交联基团可通过选择合适的单体而引入聚合物分散剂的不溶性链段中，或优选将单独的具有合适基团的交联化合物加入到分散体中。有用的交联化合物是不溶于所述液体载体且不会与液体载体的主要组分明显反应的那些。对于水分散体，有用的交联化合物包括二丙烯酸酯、二异氰酸酯、间四甲基二甲苯二异氰酸酯（“m-TMDI”）、六亚甲基二异氰酸酯三聚体（“HMDI”）和异佛尔酮二异氰酸酯三聚体（“IPDI”）。m-TMDI 特别优选。

本发明的分散体可基本上按照与已有技术分散体的相同方式制备。将颗粒与所选分散剂预混，然后装料到合适的分散装置（如，介质磨机、超微磨碎机、2-辊磨机等）并充分混合。交联反应随后发生，并将交联化合物（如果使用）加入到该混合物中。为了促进交联反应，可能需要加入催化剂和/或升高该混合物的温度。有用的催化剂可以是可溶于或不溶于所述液体且根据交联基团进行选择的那些。对于异氰酸酯-羟基型交联反应，合适的催化剂包括（对于含水体系）二月桂

酸二丁基锡(“DBTDL” )、三丁基胺(“TBA” )、三(十二烷基)胺和二甲基十二烷基胺。DBTDL 和 TBA 特别优选用于分散体。对于非水体系，可以使用 2,2,2-三氨基双环辛烷(“DABCO” )作为催化剂。

5      其它成分

本发明的分散体还可根据特定的最终用途包含其它成分或添加剂。例如，表面活性剂常用于涂料，如油漆或油墨中以改变表面张力并尽量减少渗透过基材(尤其是对于油墨场合)。但通常必须仔细选择表面活性剂，因为表面活性剂可对抗颗粒(即，颜料)并因此可能将分散体去稳定。但按照本发明的颗粒束缚应该允许在选择表面活性剂时的较大宽容度。

10     生物杀伤剂也可用于分散体以抑制微生物生长。螯合剂如 EDTA 也常用于消除重金属杂质的有害影响。其它的常用添加剂包括湿润剂、粘度改性剂、粘合剂、涂料助剂、增稠剂和类似物，这取决于分散体的所需最终用途。

15     实施例

本发明现通过以下实施例进一步说明，但不限于此，其中，除非另有所指，份数和百分数都是重量计的。

20     实施例 1

该实施例描述具有阴离子亲水臂和憎水主链的接枝共聚物的合成、分散和包封。

将以下组分装入配有热电偶、搅拌器、滴液漏斗、回流冷凝器、和将氮气吹入反应体系的装置的 2 升烧瓶，制备出大分子单体。

01.04.06

	份数
部分 1	
甲基丙烯酸甲酯单体	140.92
甲基丙烯酸单体	61.60
异丙醇	259.80
部分 2	
甲乙酮	8.04
异丙醇	18.76
异丙基-二(端二氟二甲基乙二醇根合)	0.02
钴(III) ("DMG Co(III)") 催化剂	
VAZO® -52 引发剂	0.20
部分 3	
异丙醇	15.60
部分 4	
DMG Co(III) 催化剂	0.04
VAZO® -52 引发剂	2.20
甲乙酮	24.06
异丙醇	56.14
部分 5	
甲基丙烯酸甲酯单体	90.10
甲基丙烯酸单体	92.40

将部分 1 在约 15 分钟内加热至其回流温度。将部分 2 充分混合并一次加入，然后将该组合物在其回流温度下保持 5 分钟。用部分 3 漂洗包含部分 2 的容器，然后加入反应容器。在将容器保持在其回流温度的情况下，将部分 4 和 5 同时加入反应容器。对于部分 4，首先将 54.8% 在 90 分钟内加入，然后将剩余的 45.2% 在 240 分钟内加入。对于部分 5，首先将 67% 在 120 分钟内加入，然后将剩余的 33% 在另外 120 分钟内加入。在将部分 4 和 5 加入反应容器之后，将反应体系在回流下保持另外 45 分钟，然后冷却至室温。

所得大分子单体溶液的固体含量为约 50%，且包含 60% 甲基丙烯酸甲酯和 40% 甲基丙烯酸。该聚合物的重均分子量为约 3100 且数均分子量为 2000。

然后将以下组分装入如上配备的 10 升烧瓶，由所述大分子单体

01-09-09

## 制备出接枝共聚物：

	份数
部分 1	
大分子单体(制备如上)	3079.00
丙烯酸 2-乙基己酯单体	206.11
丙烯酸羟乙基酯单体	227.81
异丙醇	600.00
部分 2	
过新戊酸叔丁基酯 (Lupersol®-11)	25.95
异丙醇	75.51
部分 3	
丙烯酸 2-乙基己酯	1611.49
丙烯酸羟乙基酯	1679.59
部分 4	
VAZO® -52 引发剂	25.95
甲乙酮	24.51
异丙醇	235.05
部分 5	
VAZO® -52 引发剂	51.90
甲乙酮	62.46
异丙醇	149.59

5 将部分 1 在约 20 分钟内加热至回流温度。将部分 2 混合分两等部分装入反应器。第一半加入之后，将反应体系在回流下保持 10 分钟，然后加入第二半。第二半加入之后，将反应体系在回流下保持 10 分钟。在将容器保持回流的情况下，将部分 3 和 4 同时加入反应容器。部分 3 在 180 分钟内加入，且部分 4 在 240 分钟内加入。部分 3 和 4 加料完成之后，将部分 5 在 15 分钟内加入反应容器，同时保持回流温度。在部分 5 加料完成之后，将反应混合物在回流下保持 120 分钟，然后冷却至室温。

10 所得接枝共聚物溶液的固体含量为约 63% 重量且具有以下的总体近似组成：33.25% 丙烯酸 2-乙基己酯、36.75% 丙烯酸羟乙基酯、18% 甲基丙烯酸甲酯和 12% 甲基丙烯酸。该物质的重均分子量为约 21,000 且数均分子量为约 7800。

01-04-016

将以下成分装入 01-Attritor 介质磨机中，制备出一种水性颜料分散体：

部分 1	份数
制备如上的接枝共聚物	54.44
2-氨基-2-甲基-1-丙醇（“AMP”）	5.31
去离子水	237.57
部分 2	
喹吖啶酮品红颜料	52.50
二氧化锆介质 (0.8-1.0 毫米)	850.00

将接枝共聚物与中和剂 (AMP) 和去离子水混合形成部分 1。将来自部分 1 的物质与部分 2 中的物质混合，然后将各成分在 500rpm 下，  
5 在 100°F 下，在 01-Attritor 中粉碎研磨 16 小时。形成了一种稳定的并去絮凝的且 pH 值范围为 7.5-8.5 的均匀的、透明的、水性的颜料分散体，该分散体包含 15% 颜料和 10% 聚合物。

将该物质用于包括主链中羟基与憎水二异氰酸酯/催化剂体系之间交联反应的包封反应。

成分	量
制备如上的水性分散体 (10% 聚合物、15% 颜料)	20.00 克
间四甲基二甲苯二异氰酸酯交联剂 (异氰酸酯:OH=0.4:1.0)	0.34 克
二月桂酸二丁基锡 (100% 溶液)	1 滴

10 将上述成分混合在一起并在有效搅拌下在 40-50°C 下加热 6 小时。在该时间之后，将混合物冷却至室温并测试絮凝稳定性。测试包封和未包封的颜料分散体的样品的絮凝稳定性，即，将 0.5 克样品加入浓度不同的能够絮凝未包封分散体的不相容载体，如水中的丁基溶纤剂。包封样品在明显更挑战性的载体配方 (通常在 100% 丁基溶纤剂中) 中是稳定的。

#### 实施例 2

该实施例描述具有阴离子亲水臂和憎水主链的接枝共聚物的合成、分散和包封。

20 将以下组分装入配备如上的 1 升烧瓶，形成一种接枝共聚物溶液：

01-Attritor

部分	份数
Bisomer S20W(甲基丙烯酸聚乙二醇酯, 在水中 49% 固体含量, Mn=2000, 得自 International Specialty Chemicals)	37.93
丙烯酸羟乙基酯	6.56
丙烯酸正丁基酯	5.93
异丙醇	191.94
部分 2	
丙烯酸正丁基酯	43.52
丙烯酸羟乙基酯	48.10
Bisomer S20W	278.17
部分 3	
VAZO® -52 引发剂	1.31
甲乙酮	1.24
异丙醇	21.97
部分 4	
VAZO® -52 引发剂	2.62
甲乙酮	3.15
异丙醇	7.56

5 将部分 1 在约 20 分钟内加热至回流温度。在将容器保持回流的情况下, 将部分 2 和 3 同时加入反应容器。部分 2 在 180 分钟内加入, 且部分 3 在 240 分钟内加入。部分 2 和 3 加料完成之后, 将部分 4 在 15 分钟内加入反应容器, 同时保持回流温度。在部分 4 加料完成之后, 将反应混合物在回流下保持 120 分钟, 然后冷却至室温。

所得接枝共聚物溶液的固体含量为约 40% 重量且具有以下的总体近似组成: 19% 丙烯酸正丁基酯、21% 丙烯酸羟乙基酯、和 60% Bisomer S20W。该物质的重均分子量为约 12300 且数均分子量为约 5700。

10 将以下成分装入 01-Attritor 介质磨机中, 制备出一种水性颜料分散体:

01.04.06

部分 1	份数
制备如上的接枝共聚物	87.98
去离子水	209.52
部分 2	
喹吖啶酮品红颜料	52.50
二氧化硅介质 (0.8-1.0 毫米)	850.00

5 将接枝共聚物与去离子水混合形成部分 1(无需中和剂)。将来自部分 1 的物质与部分 2 中的物质混合, 然后将各成分在 500rpm 下, 在 100°F 下, 在 01-Attritor 中粉碎研磨 16 小时。形成了一种稳定的并去絮凝的且 pH 值范围为 2-4 的均匀的、透明的、水性的颜料分散体。该分散体包含 15% 颜料和 10% 聚合物。

将该物质用于包括主链中羟基与憎水二异氰酸酯/催化剂体系之间交联反应的包封反应。

成分	量
制备如上的水性分散体 (10% 聚合物、15% 颜料)	20.00 克
间四甲基二甲苯二异氰酸酯交联剂 (异氰酸酯:OH=0.4:1.0)	0.34 克
二月桂酸二丁基锡 (100% 溶液)	1 滴

10 将上述成分混合在一起并在有效搅拌下在 40-50°C 下加热 6 小时。在该时间之后, 将混合物冷却至室温并测试絮凝稳定性。按照实施例 1, 测试包封和未包封的颜料分散体的样品的絮凝稳定性。比起未包封样品, 包封样品在明显更挑战性的载体配方中是稳定的。

### 实施例 3

该实施例描述具有阳离子亲水臂和憎水主链的接枝共聚物的合成、分散和包封。

15 将以下组分装入配备如上的 1 升烧瓶, 形成一种接枝共聚物溶液:

01-04-006

	份数
部分 1	
甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯(“DMAEMA”)大分子单体(50.6% 固体含量; MW=8000; 包含约 51 个 DMAEMA 单元)	29.60
丙烯酸羟乙基酯	18.25
丙烯酸 2-乙基己酯	16.51
异丙醇	60.88
部分 2	
Luperisol® -11 引发剂	2.08
异丙醇	6.05
部分 3	
丙烯酸 2-乙基己酯	121.07
丙烯酸羟乙基酯	134.53
DMAEMA 大分子单体	217.03
部分 4	
VAZO® -52 引发剂	2.08
甲乙酮	1.96
异丙醇	18.83
部分 5	
VAZO® -52 引发剂	4.16
甲乙酮	5.00
异丙醇	11.98

5 将部分 1 在约 20 分钟内加热至回流温度。将部分 2 分成两个相等部分，隔开 10 分钟加入到部分 1。在已加入部分 2 的第二个一半之后，将反应在回流下保持 10 分钟。在保持回流的情况下，将部分 3 和 4 同时加入反应容器。部分 3 在 180 分钟内加入，且部分 4 在 240 分钟内加入。部分 3 和 4 加料完成之后，将部分 5 在 15 分钟内加入反应容器，同时保持回流温度。在部分 5 加料完成之后，将反应混合物在回流下保持 120 分钟，然后冷却至室温。

10 所得接枝共聚物溶液的固体含量为约 65% 重量且具有以下的总体近似组成：33% 丙烯酸 2-乙基己酯、37% 丙烯酸羟乙基酯和 30% DMAEMA 大分子单体。该物质的重均分子量为约 7337 且数均分子量为

约 3252.

将以下成分装入 OI-Attritor 介质磨机中，制备出一种水性颜料分散体：

部分 1	份数
制备如上的接枝共聚物	54.09
0.1N 的 HCl 水溶液	243.40
部分 2	
喹吖啶酮品红颜料	52.50
二氧化铈介质 (0.8-1.0 毫米)	850.00

5 将接枝共聚物与 0.1N 的 HCl 混合形成部分 1. 将来自部分 1 的物质与部分 2 中的物质混合，然后将各成分在 500rpm 下，在 100°F 下，在 OI-Attritor 中粉碎研磨 16 小时。形成了一种稳定的并去絮凝的且 pH 值范围为 2-4 的均匀的、透明的、水性的颜料分散体。该分散体包含 15% 颜料和 10% 聚合物。

10 将该物质用于包括主链中羟基与缩水二异氰酸酯/催化剂体系之间交联反应的包封反应。

成分	量
制备如上的水性分散体 (10% 聚合物、15% 颜料)	20.00 克
间四甲基二甲苯二异氰酸酯交联剂 (异氰酸酯:OH=0.4:1.0)	0.28 克
二月桂酸二丁基锡 (100% 溶液)	1 滴

将上述成分混合在一起并在有效搅拌下在 40-50°C 下加热 6 小时。在该时间之后，将混合物冷却至室温并按照实施例 1 测试絮凝稳定性。包封样品比未包封样品更稳定。

#### 实施例 4

15 该实施例描述具有阴离子亲水嵌段和憎水嵌段的嵌段共聚物的合成、分散和包封。

将以下组分装入配备如上的 1 升烧瓶，形成一种接枝共聚物溶液：

部分 1	份数
MMA/MAA 大分子单体(来自实施例 1)	227.09
异丙醇	60.00
部分 2	
Luperisol® -11 引发剂	0.24
部分 3	
甲基丙烯酸 2-乙基己酯	126.68
甲基丙烯酸羟乙基酯	140.01
部分 4	
VAZO® -52 引发剂	3.08
异丙醇	74.50

5 将部分 1 放入反应器并在约 20 分钟内加热至回流温度。部分 2 一次加入到部分 1 中，然后将反应保持 5 分钟。在反应容器保持回流的情况下，将部分 3 和 4 分别充分混合并同时加入反应容器。部分 3 在 240 分钟内加入，且部分 4 在 270 分钟内加入。部分 3 和 4 加料完成之后，将反应混合物在回流下保持至少 30 分钟，然后冷却至室温。

所得嵌段共聚物溶液的固体含量为约 60% 重量且具有以下的总体近似组成：33% 甲基丙烯酸 2-乙基己酯、36% 甲基丙烯酸羟乙基酯、18% 甲基丙烯酸甲酯和 12% 甲基丙烯酸。

10 将以下成分装入 01-Attritor 介质磨机中，制备出一种水性颜料分散体：

部分 1	份数
制备如上的接枝共聚物	58.54
AMP	7.15
水	231.81
部分 2	
喹吖啶酮品红颜料	52.50
二氧化锆介质(0.8-1.0 毫米)	850.00

将接枝共聚物用 AMP 中和形成部分 1。将来自部分 1 的物质与部分 2 中的物质混合，然后将各成分在 500rpm 下，在 100°F 下，在 01-Attritor 中粉碎研磨 16 小时。形成了一种稳定的并去絮凝的且 pH 值范围为 2-4 的均匀的、透明的、水性的颜料分散体。该分散体包

## 01.04.06

含 15% 颜料和 10% 聚合物。

将该物质用于包括憎水嵌段中羟基与憎水二异氰酸酯/催化剂体系之间交联反应的包封反应。

成分	量
制备如上的水性分散体(10% 聚合物、15% 颜料)	20.00 克
间四甲基二甲苯二异氰酸酯交联剂(异氰酸酯:OH=1.0:1.0)	0.7 克
二月桂酸二丁基锡(100% 溶液)	1 滴

将上述成分混合在一起并在有效搅拌下在 40-50°C 下加热 6 小时。在该时间之后，将混合物冷却至室温并测试絮凝稳定性。按照实施例 1，测试包封和未包封的颜料分散体的样品的絮凝稳定性，结果相同。

#### 实施例 5

该实施例描述包含与实施例 1 和 4 时相同部分的反应性官能团和单体的无规、线性共聚物的合成、分散和包封。

将以下组分装入配备如上的 1 升烧瓶，形成一种接枝共聚物溶液：

01-04-06

部分 1		份数
甲乙酮		200.00
甲基丙烯酸 2-乙基己酯		31.73
甲基丙烯酸羟乙基酯		36.40
甲基丙烯酸甲酯		20.00
甲基丙烯酸		12.04
部分 2		
甲乙酮		35.00
VAZO® -67		5.00
部分 3		
甲基丙烯酸 2-乙基己酯		126.90
甲基丙烯酸羟乙基酯		145.60
甲基丙烯酸甲酯		80.00
甲基丙烯酸		48.16
部分 4		
甲乙酮 VAZO® -62		65.00
VAZO® -67		10.00

将部分 1 放入反应器并在约 20 分钟内加热至回流温度。将部分 2 在 1 分钟内加入到部分 1 中，然后将反应保持 5 分钟。在反应容器保持回流的情况下，将部分 3 和 4 同时加入反应容器。部分 3 在 240 分钟内加入，且部分 4 在 300 分钟内加入。部分 3 和 4 加料完成之后，  
 5 将反应混合物在回流下保持至少 30 分钟，然后冷却至室温。  
 所得浅色无规共聚物溶液的固体含量为约 58% 重量且具有以下的总体近似组成：93% 甲基丙烯酸 2-乙基己酯、3% 甲基丙烯酸羟乙基酯、18% 甲基丙烯酸甲酯和 12% 甲基丙烯酸。  
 将以下成分装入 01-Attritor 介质磨机中，制备出一种水性颜料  
 10 分散体：

部分 1	份量
制备如上的共聚物	59.96
AMP	6.98
水	230.56
部分 2	
喹吖啶酮品红颜料	52.50
二氧化锆介质 (0.8-1.0 毫米)	850.00

将接枝共聚物用 AMP 中和形成部分 1. 将来自部分 1 的物质与部分 2 中的物质混合，然后将各成分在 500rpm 下，在 100°F 下，在 O1-Attritor 中粉碎研磨 16 小时。形成了一种稳定的并去絮凝的且 pH 值范围为 2-4 的均匀的、透明的、水性的颜料分散体。该分散体包含 15% 颜料和 10% 聚合物。

5 将该物质用于以下的包封反应。

成分	量
制备如上的水性分散体 (10% 聚合物、15% 颜料)	20.00 克
同四甲基二甲苯二异氰酸酯交联剂 (异氰酸酯:OH=1.0:1.0)	0.7 克
二月桂酸二丁基锡 (100% 溶液)	1 滴

将上述成分混合在一起并在有效搅拌下在 40-50°C 下加热 6 小时。在该时间之后，将混合物冷却至室温并测试絮凝稳定性。按照实施例 1，测试包封和未包封的颜料分散体的样品的絮凝稳定性。包封样品更稳定。

10 实施例 6  
该实施例描述具有非离子亲水臂和含甲基丙烯酸缩水甘油酯官能团的憎水主链的接枝共聚物的合成、分散和包封。这是使用不同种类交联剂进行包封反应的一个例子。非离子亲水臂是必需的，因为甲基丙烯酸缩水甘油酯基团可与实施例 1 亲水臂中的酸基团进行反应。

15 将以下组分装入配备如上的 2 升烧瓶，形成一种接枝共聚物溶液：

部分 1		份数
Bisomer S20W		60.35
甲基丙烯酸缩水甘油酯		12.15
丙烯酸正丁基酯		18.22
异丙醇		440.26
部分 2		
丙烯酸正丁基酯		133.63
甲基丙烯酸缩水甘油酯		89.09
Bisomer S20W		442.54
部分 3		
VAZO® -52 引发剂		2.54
甲乙酮		2.40
异丙醇		23.00
部分 4		
VAZO® -52 引发剂		5.08
甲乙酮		6.11
异丙醇		14.64

5 将部分 1 在约 20 分钟内加热至回流温度。在反应容器保持回流的情况下，将部分 2 和 3 同时加入反应容器。部分 2 在 180 分钟内加入，且部分 3 在 240 分钟内加入。部分 2 和 3 加料完成之后，将部分 4 充分混合并在 15 分钟内加入反应容器，同时保持回流温度。在部分 4 加料完成之后，将反应混合物在回流下保持 120 分钟，然后冷却至室温。

10 所得接枝共聚物溶液的固体含量为约 41% 重量且具有以下的总体近似组成：30% 丙烯酸正丁基酯、20% 甲基丙烯酸缩水甘油酯、和 50% Bisomer S20W。该物质的重均分子量为约 24000 且数均分子量为约 9000。

将以下成分装入 01-Attritor 介质磨机中，制备出一种水性颜料分散体：

## U.S. Patent Office

部分 1	份数
制备如上的接枝共聚物	88.72
去离子水	208.78
部分 2	
喹吖啶酮品红颜料	52.50
二氧化铈介质(0.8-1.0 毫米)	850.00

5 将接枝共聚物与去离子水混合形成部分 1(无需中和剂)。将来自部分 1 的物质与部分 2 中的物质混合, 然后将各成分在 500rpm 下, 在 100°F 下, 在 O1-Attritor 中粉碎研磨 16 小时。形成了一种稳定的并去絮凝的且 pH 值范围为 2-4 的均匀的、透明的、水性的颜料分散体。该分散体包含 15% 颜料和 10% 聚合物。

该物质随后通过主链中环氧化物基团与缩水二胺/催化剂体系之间的交联反应而包封。

成分	量
制备如上的水性分散体(10% 聚合物、15% 颜料)	20.00 克
亚降冰片基二胺交联剂(胺:甲基丙烯酸缩水甘油酯 = 1.0:1.0)	0.17 克
三丁基胺	1 滴

10 将上述成分混合在一起并在有效搅拌下在 40-50°C 下加热 6 小时。在该时间之后, 将混合物冷却至室温并按照以上实施例来测试絮凝稳定性。包封样品按照实施例 1 来测试且比未包封样品更稳定。

## 实施例 7

为了测试由包封分散体获得的热周期稳定性以及在喷墨印刷设备中的适印性, 由未包封和包封分散体制备出两种油墨, 且第三种油墨由常规分散体制成。

15 分散体 #1 包含喹吖啶酮品红颜料和在实施例 1 中制成的那种分散剂, 该分散体使用双辊磨机工艺制成, 然后加入水至 15% 重量颜料和 2.5 份颜料:1 份分散剂。分散体 #2 是使用实施例 1 所述工艺包封的分散体 #1。分散体 #3 使用一种常规的甲基丙烯酸系分散剂和喹吖啶酮品红颜料, 且使用双辊磨机工艺制成, 然后加入水至 15% 重量颜料和 2.0 份颜料:1 份分散剂。载体 #1 包含 100 克乙氧基化甘油、100 克 1,2-己二醇、100 克二甘醇、27 克琥珀酸二辛酯磷酸钠和至 1000 克

01.09.2024 10:10:30

总重的余量水。

油墨#1 通过将 11 克分散体#1、25 克载体#1 和余量水加至总共 50 克而制成。油墨#2 通过将 11 克分散体#2、25 克载体#1 和余量水加至总共 50 克而制成。油墨#3 通过将 11 克分散体#3、25 克载体#1 和余量水加至总共 50 克而制成。

这些油墨随后在喷墨打印机中测试且都印刷良好。这些油墨还进行由-20°C 至 60°C 的四个冷冻-融化周期，并观察粒径的变化。尽管这些油墨表现出平均粒径的增加，但包封样品（油墨#2）粒径增加约 25 %，相对而言，油墨 1 增加 187%，油墨 3 增加 132%。该数据表明，  
10 油墨#2 对热周期更稳定。

#### 实施例 8

制备出适合制造油漆的着色剂以说明本发明在该工艺中的实用性。在实施例 1 的工艺之后，制备出包含酞菁铜蓝色颜料的分散体，粉碎并包封。随后将所得分散体调节至 pH 值 9，分散体刮样的外观  
15（即，颜色和雾度）和固体物质百分数与标准样品相似。

在将分散体标准化之后，将它与基础涂料胶乳、水、增稠剂和生物杀伤剂进行混合。监控最终溶液的 pH 值、着色强度和粘度，并另外加入水和/或增稠剂以保持标准粘度和着色强度。